

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143359

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 69/00

C08K 3/34

C08K 3/34

C08K 5/54

C08K 5/54

C08K 7/00

C08K 7/00

C08L 67/02

(21)Application number : 07-332742

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1995

(72)Inventor : OHARA YOICHI

## (54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polycarbonate resin compsn. improved in mold flow and chemical resistance without detriment to its heat resistance by mixing a polycarbonate resin with a polyester resin contg. a layered silicate compd.

SOLUTION: This compsn. comprises 30-99wt.% polycarbonate resin and 70-1wt.% mixture comprising a polyester resin (e.g. polyethylene terephthalate) and a layered silicate compd. Pref. examples of the silicate compd. are a smectite clay mineral and Na- and Li-fluoromicas, one contg. org. onium ions intercalated therein being also usable. The compd. has an average particle size of 25 $\mu$ m or lower, is contained in an amt. of 0.1-50wt.% (pref. 1-40wt.%) in the mixture, and has a distance between the bottom planes of 30 $\text{\AA}$  or higher. The mixture is prepd. pref. by using a dispersion of the compd. in a glycol, etc., as a material in the polymn. process for producing the polyester resin. The compsn. exhibits good mold flow and does not allow burr to appear.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143359

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P R		C 0 8 L 69/00	L P R
C 0 8 K 3/34	K J S		C 0 8 K 3/34	K J S
	K K H			K K H
5/54	K K E		5/54	K K E
	K K M			K K M

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-332742

(22) 出願日 平成7年(1995)11月27日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 大原 洋一

大阪府摂津市島飼和道2-6-8-103

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐薬品性、流動性に優れ、バリ発生  
の無いポリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート系樹脂及び

(B) 層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂からな  
る樹脂組成物、及び更に (C) 層状珪酸塩化合物を含有  
しないポリエステル系樹脂を配合してなる樹脂組成物で  
ある。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート系樹脂と (B) 層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂からなるポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリカーボネート系樹脂が30～99重量%、(B) 層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂が70～1重量%である請求項1記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項3】 (A) ポリカーボネート系樹脂と (B) 層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂と (C) 層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂からなるポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項4】 (A) ポリカーボネート系樹脂が30～99重量%、(B) 層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂が70～1重量%、および (C) 層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂が前記 (A) + (B) 100重量部に対し0～80重量部である請求項3記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項5】 (B) 成分中の層状珪酸塩化合物が有機オニウムイオン複合層状珪酸塩化合物である請求項1～4のいずれかの1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項6】 上記組成物における層状珪酸塩化合物の一部または全ての底面間隔が30Å以上である請求項1～5のいずれかの1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項7】 X線回折測定における底面間隔由来の回折線の回折強度が下記式を満足する1～6のいずれかの1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

$$0.2 \leq |I(\geq 30\text{\AA})| / \{I(\geq 30\text{\AA}) + I(< 30\text{\AA})\}$$

ここで、 $I(\geq 30\text{\AA})$  は底面間隔30Å以上に相当する回折線の回折強度、

$I(< 30\text{\AA})$  は底面間隔30Å未満に相当する回折線の回折強度。

【請求項8】 層状珪酸塩化合物がナトリウムフッ素マイカ及び/又はリチウムフッ素マイカである請求項1～7のいずれかの1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項9】 (B) 成分中における層状珪酸塩化合物の含有率が0.1～50重量%である請求項1～8のいずれかの1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネート系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐熱性、耐薬品性などに優れると共に、成形時の流動性が改善され、バリ発生の抑制されたポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

2

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性、耐衝撃性や靱性などに優れた熱可塑性樹脂として、機械、自動車、電気、電子などの分野における部品等に広く用いられている。

【0003】 このようなポリカーボネート系樹脂の中でも、芳香族系のポリカーボネート系樹脂はガラス転移温度が高く、高い耐熱性が期待される反面、その加工において、十分な流動性を得るためには、300℃付近の比較的高い加工温度を必要とし、また、射出成形などで成形体を得る場合には、比較的高い射出速度、圧力を必要とする。また、ポリカーボネート系樹脂は各種の有機溶剤、ガソリンなどに接触した場合、成形体表面に亀裂が発生したり、溶解するなど耐薬品性に問題があり、特に、射出成形などで成形体を得た場合、比較的高い射出速度、圧力で成形するため、成形体に歪みが残留して、その部分での亀裂発生は顕著である。さらに、ポリカーボネート系樹脂は、耐候性においても、成形体表面に亀裂が発生したり、黄色に変色するなど十分なものではない。

【0004】 一方、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートなどに代表される結晶性熱可塑性ポリエステル系樹脂は、機械的特性、電気的特性、さらには耐薬品性などにも優れ、それ自身の結晶融点以上に加熱すれば、良好な成形流動性を示し、従来から繊維、フィルム、成形用材料などとして広く用いられている。

【0005】 そこで、ポリカーボネート系樹脂における上記の如き問題を改善するため、特公昭36-14035号公報、特公昭39-20434号公報、特開昭59-176345号公報などでは、ポリエステル系樹脂を添加して、成形流動性や耐薬品性を改善する技術が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ポリカーボネート系樹脂にポリエステル系樹脂を添加した場合、確かに成形流動性や耐薬品性は改善されるものの、耐熱性の低下は免れない。これは、組成物中において、一部のポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂が反応して比較的玻璃転移温度の低い樹脂が生成するため、あるいは、特にポリエステル系樹脂にポリエチレンテレフタレートを用いた場合は、該樹脂が比較的低結晶性であるため、組成物中ではほとんどが非晶質のまま存在するためと考えられる。さらに、このような現象のため、耐薬品性においても満足できるものではない。また、成形流動性においても、射出成形などで比較的大きな成形品を成形する場合には依然高い射出速度、圧力を必要とし、このためポリエステル系樹脂の添加量を増量すれば、耐熱性の低下や、さらには、成形体の一部でバリの発生などの問題が新たに生じる。

【0007】 上記した耐熱性の低下という問題を改善す

50

3

るために、ポリカーボネート系樹脂においても、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、シリカ、マイカ、タルク、クレーなどの無機粉体あるいは粘土鉱物などの強化充填剤を添加することが行われている。しかしながら、耐熱性は改善されるものの、強化充填剤の分散不良、あるいは強化充填剤と樹脂との接着性不良などによる強度、靱性、表面性などの低下が起る虞みがある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を改善し、耐熱性、耐薬品性、成形流動性さらにはバリ発生が少ないポリカーボネート系樹脂組成物について鋭意検討した結果、ポリエステル系樹脂の一部または全部に、層状珪酸塩化合物を含有したポリエステル系樹脂を用いることにより、耐熱性が維持されると共に、さらに耐薬品性が向上し、成形性も改善されることを見だし、本発明に到った。

【0009】すなわち本発明の第1は、(A)ポリカーボネート系樹脂と(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂からなるポリカーボネート系樹脂組成物を、本発明の第2は、(A)ポリカーボネート系樹脂と(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂と(C)層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂からなるポリカーボネート系樹脂組成物をそれぞれ内容とするものである。

【0010】本発明に用いられる(A)ポリカーボネート系樹脂は、熱可塑性ポリカーボネート樹脂であり、主として2価フェノール化合物と、ホスゲン又は炭酸ジエステルとの反応により製造される芳香族系のポリカーボネート樹脂である。

【0011】ポリカーボネート系樹脂を構成する2価フェノール化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(ビスフェノールTMC)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3, 5'-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどが

4

挙げられる。また、難燃性を高めるためには、リン化合物を共重合あるいは末端封止したポリマーを使用することもでき、耐候性を高めるためには、ベンゾトリアゾール基を有する二価フェノールを共重合したポリマーを使用することもできる。これらのフェノール類は1種または2種以上組み合わせて用いられる。

【0012】該ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は好ましくは10000以上であり、より好ましくは15000~45000、さらに好ましくは18000~35000である。粘度平均分子量が10000未満では得られる樹脂組成物の機械時強度が低下するため好ましくない。該ポリカーボネート系樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものおよび/または分子量の異なるものを2種以上混合して用いられる。本発明のポリカーボネート系樹脂組成物中の(A)ポリカーボネート系樹脂の比率は重量比で30~99重量%が好ましく、より好ましくは35~95重量%、さらに好ましくは40~90重量%である。30重量%未満では、耐熱性が不十分であり、99重量%以上では成形流動性が低下する傾向がある。

【0013】本発明で用いられる(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂におけるポリエステル系樹脂は、酸成分としてテレフタル酸またはそのエステル形成能を有する誘導体を用い、グリコール成分として炭素数2~10のグリコールまたはそのエステル形成能を有する誘導体を用いて得られるポリエステル系樹脂であり、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0014】また、このポリエステル系樹脂には、該組成物の特性を損なわない範囲で、共重合可能な公知の成分が使用できる。該成分としては炭素数8~22の2価以上の芳香族カルボン酸、炭素数4~12の2価以上の脂肪族カルボン酸、さらには炭素数8~15の2価以上の脂環式カルボン酸、などのカルボン酸類およびこれらのエステル形成性誘導体、炭素数3~15の脂肪族化合物、炭素数6~20の脂環式化合物、炭素数6~40の芳香族化合物であって分子内に2個以上の水酸基を有する化合物類、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0015】具体的には、カルボン酸類としては、テレフタル酸以外に、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 3-シクロヘキサ

5

ンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、デカヒドロナフタレンジカルボン酸、などのカルボン酸またはそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられ、水酸基含有化合物類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオールの他に、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ヒドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、などの化合物またはそのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。

【0016】また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸、のようなオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体、ε-カプロラク톤のような環状エステル、等も使用可能である。さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド)ブロックおよび/またはランダム共重合体、ビスフェノールA共重合ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、等のポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させたものを用いることもできる。

【0017】上記成分の共重合量としては概ね20重量%以下であり、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。さらに、機械的特性と成形性のバランスから、エチレンテレフタレートおよび/またはテトラメチレンテレフタレート単位を主たる成分とするポリエステル系樹脂が好ましい。

【0018】該ポリエステル系樹脂の固有粘度〔フェノール：1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=1：1（重量比）混合溶媒を用い、25℃で測定した〕は、好ましくは0.35以上であり、より好ましくは0.4～2.0、さらに好ましくは、0.45～1.5である。固有粘度が0.35未満では耐熱性や耐薬品性が低下するとともに、射出成形などで成形する際に、バリが発生する場合があるため好ましくない。該ポリエステル系樹脂は単独で、または組成あるいは共重合成分の異なるものおよび/または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせ用いられる。

【0019】該層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂に用いられる層状珪酸塩化合物とは、主として珪酸塩からなる相が層状に積層した構造を有する化合物であり、Al、Mg、Liなどを含む八面体シート構造を2枚のSiO<sub>4</sub>四面体シート構造がはさんだ形の2：1型が好適であり、その具体例としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スチブンサイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母などの合成雲母、パーミキュライト、フッ素パー

6

ミキュライト、ハロサイトなどが挙げられ、天然であっても合成品であってもよい。

【0020】中でも、モンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母が好ましく、特にNa型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母が好ましい。

【0021】さらに、これらの層状珪酸塩化合物は、X<sup>+</sup>-R-Yで表される有機オニウムイオンをインターカレーションしたものであってもよい。ここで、X<sup>+</sup>はアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ホスホニウムイオンまたはスルホニウムイオンなどであり、Rはアルキル基、フェニル基、アルキレン基などの有機基、Yは水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン基あるいはこれらの誘導体などを表す。該層状珪酸塩化合物の平均粒径は25μm以下が好ましく、さらに好ましくは20μm以下である。平均粒径が25μmを超えると靱性や表面性の低下が見られるので好ましくない。

【0022】かかる層状珪酸塩化合物は単独又は2種以上組み合わせ用いられ、その比率は、(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂100重量%中0.1～50重量%が好ましく、より好ましくは0.3～45重量%、さらに好ましくは1～40重量%である。0.1重量%未満では、ポリカーボネート系樹脂組成物の耐熱性、流動性さらには耐薬品性の改善効果が小さくなり、50重量%を超えると、層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂の製造が困難となるため好ましくない。

【0023】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物における層状珪酸塩化合物の一部および/または全ての底面間隔が30Å以上であることが好ましい。ここでいう底面間隔とは、層状珪酸塩化合物の結晶構造において、層の積み重なる方向の単位層の厚さのことであり、X線回折測定における回折線の回折角度から、Braggの条件により求められる。層状珪酸塩化合物の底面間隔及びX線回折測定については、例えば「粘土ハンドブック」（日本粘土学会編：技報堂出版）などに記載されている。また、組成物中の層状珪酸塩化合物のX線回折測定を行なうには、組成物を例えば射出成形やプレス成形などで平板状に成形した後、表面を研磨して平面状として、試料を調製し、測定することができる。さらに、本発明の組成物においては、X線回折測定における底面間隔由来の回折線の回折強度が下記式を満足することが好ましい。

$$0.2 \leq |I(\geq 30 \text{ \AA}) / [I(\geq 30 \text{ \AA}) + I(< 30 \text{ \AA})]|$$

ここで、I(≥30Å)は底面間隔30Å以上に相当する回折線の回折強度、I(<30Å)は底面間隔30Å未満に相当する回折線の回折強度である。

50

7

【0024】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物中の(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂の比率は70～1重量%が好ましく、より好ましくは65～5重量%、さらに好ましくは、60～10重量%である。1重量%未満では、耐薬品性、成形流動性の改善効果などが不十分であり、70重量%を超えるとポリカーボネート系樹脂本来の有する特性、特に耐熱性などが低下するので好ましくない。

【0025】(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂組成物の製造方法としては、一般的な押出機を用いてポリエステル系樹脂と層状珪酸塩化合物を熔融混練する方法があるが、層状珪酸塩化合物の分散性や、樹脂との接着性などを改善する目的で、層状珪酸塩化合物の一部または全部を、ポリエステルを構成するグリコールまたはそのエステル形成能を有する誘導体に分散し、これを該ポリエステル系樹脂を重合する際に添加して層状珪酸塩化合物含有ポリエステル樹脂を得た後、必要に応じてさらに層状珪酸塩化合物を添加して熔融混練する方法が好ましい。

【0026】該層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂を重合にて得る方法には特に制限はなく、通常のポリエステルを得る重縮合方法がそのまま利用できる。例えば、耐圧容器中でポリエステル系樹脂の出発物質および/またはポリエステル系樹脂とグリコールまたはそのエステル形成能を有する誘導体に分散した層状珪酸塩化合物を添加し、攪拌混合した後、あるいは、混合したものを耐圧容器中に添加し、加熱し、次いで133Pa(1 Torr)以下まで減圧して熔融重縮合する方法、ポリエステル系樹脂を加熱熔融したものを、133Pa以下に減圧された横型あるいは縦型の連続反応機に連続的に供給すると共に、グリコールまたはそのエステル形成能を有する誘導体に分散した層状珪酸塩化合物を反応機および/またはポリエステル系樹脂の供給途中で連続的に添加し、連続的に重合体を得る方法、上記のような方法で熔融重縮合した後、さらに固相重合する方法などが挙げられる。該層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂を得る際には、フェノール系酸化防止剤、燐系化合物、硫黄系酸化防止剤などの安定剤の1種又は2種以上を添加することが好ましい。

【0027】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、さらに必要に応じて、(C)層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂を添加することができる。該層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂は、層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂で例示したポリエステル系樹脂と同様のものを例示することができる。特に、改質効果を十分に得るためには、両者に用いるポリエステル系樹脂の主成分は同一であることが好ましい。

【0028】(C)層状珪酸塩化合物を含有しないポリエステル系樹脂の添加量は、(A)ポリカーボネート系

8

樹脂と(B)層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂からなる組成物100重量部に対して80重量部までであり、好ましくは75重量部まで、さらに好ましくは60重量部までである。80重量部を超えると耐熱性などが低下する。

【0029】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、必要に応じて、耐衝撃性改良剤を添加することができる。耐衝撃性改良剤としては、ガラス転移温度が0℃以下、より好ましくは-15℃以下のゴム状弾性体、例えば、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ブチルアクリレート-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンゴム(SBS)等のジエン系ゴム、ポリブチルアクリレート等のアクリル系ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム(EPDM)等のポリオレフィン系ゴム、シリコン系ゴム等を利用することができる。上記ゴム状弾性体は、いずれも単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0030】さらに本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、必要に応じてさらに強化充填剤を添加することができる。該強化充填剤は、公知慣用のものがそのまま使用できる。例えば、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、マイカ、クレーなどが挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0031】該強化充填剤として、ガラス繊維、カーボン繊維等の繊維状強化剤を用いる場合、作業性の面から、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂と繊維状強化剤との密着性を高めるため、繊維状強化剤の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。前記カップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、等のアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物をより高性能な組成物にするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの熱安定剤を単独または2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。さらに必要に応じて、通常良く知られた、安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、有機あるいは無機の核剤、結晶化促進剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤、多官能性化合物およびその反応触媒などの添加剤などを1種又は2種以上添加することができる。

【0033】さらに、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、さらに他の任意の熱可塑性あるいは熱硬化性の樹脂、例えば他の飽和あるいは不飽和のポリエステル系樹脂、ポリエステルカーボネート系樹脂、液晶ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂等を単独又は2種以上組み合わせる添加してもよい。

【0034】本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、(A)、(B)、(C)の各成分および配合剤等を任意の方法で混合、溶融して得られるが、その操作については特に限定されるものではない。例えば、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー等を用いて溶融混練し、製造することができる。

【0035】本発明で製造された組成物の成形加工法は特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、ロール成形、プレス成形、積層成形、溶融キャスト法によるフィルム成形、紡糸、等の成形方法が適用できる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の記載において、特にことわりがない限り、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。なお、樹脂組成物の評価は下記の方法で行った。

#### 【0037】評価方法

得られた樹脂組成物を120℃にて5時間以上乾燥した後、75t射出成形機を用いてシリンダー温度280℃、金型温度70℃にて射出成形を行い、厚み1/4インチのバー（幅12mm、長さ127mm）、およびASTM 1号ダンベルを得て、以下の評価を行った。

【0038】耐熱性：1/4インチバーを用い、ASTM D-648に従って、荷重1.82MPaにて荷重たわみ温度の測定を行い、耐熱性を評価した。

【0039】耐薬品性：ASTM 1号ダンベルに1%の曲げ歪みを与え、ガソリンを脱脂綿に染み込ませたものを歪み部に載せた。1時間後、脱脂綿を取り除き、発生したクラックの最大長さをノギスにて測定し、耐薬品性を評価した。クラック長さが大きいほど耐薬品性は劣る。用いたダンベルの歪み部の幅は12mmであるため、最大値は12となる。

【0040】底面間隔：ASTM 1号ダンベルの表面を研磨して試験片を作製し、X線発生装置（理学電機社製RU-200B）を用いて $2\theta = 0.2^\circ \sim 16^\circ$ の範囲でX線回折測定を行い、ピーク位置よりBraggの回折条件による底面間隔を求め、さらに、回折強度より下記式を用いて強度比を算出した。

$$\text{X線回折強度比} = \{I (\geq 30 \text{ \AA}) / [I (\geq 30 \text{ \AA}) + I (< 30 \text{ \AA})]\}$$

ここで、 $I (\geq 30 \text{ \AA})$ は底面間隔30Å以上に相当する回折線の回折強度、 $I (< 30 \text{ \AA})$ は底面間隔30Å未満に相当する回折線の回折強度。

【0041】流動性：得られた樹脂組成物を120℃にて5時間以上乾燥した後、キャピログラフを用いて、キャピティー温度280℃、予熱時間5分、剪断速度1220/secにて溶融粘度の測定を行い、流動性を評価した。

【0042】バリ発生評価：得られた樹脂組成物を120℃にて5時間以上乾燥した後、150t射出成形機を用いてシリンダー温度290℃、金型温度70℃にて射出成形を行い、厚さ4mm、縦300mm、横200mm、深さ50mmのコンテナ状の成形体を成形した時のバリ発生の有無を評価した。

#### 【0043】製造例1：層状珪酸塩化合物の製造

タルクに珪フッ化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )を20%混合したものを、電機炉で1時間加熱してナトリウムフッ素マイカを得た。得られたナトリウムフッ素マイカのX線回折測定の結果、 $2\theta = 7.1^\circ$ に回折ピークが見られ、12Åの底面間隔に相当する。同様にして、タルクと珪フッ化リチウム( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )からリチウムフッ素マイカを得た。

#### 【0044】製造例2：層状珪酸塩化合物の製造

水4.8リットルに、3号水硝子( $\text{SiO}_2$  28%、 $\text{Na}_2\text{O}$  9%) 1032gを溶解し、95%硫酸194gを攪拌しながら加え、珪酸塩溶液を得た。続いて、水1.2リットルに $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （純度98%）672gを溶解し、これを該珪酸塩溶液に加え混合溶液を得た。該混合溶液を2N水酸化ナトリウム溶液4.2リットル中に攪拌しながら添加し、反応物を得た。反応物を濾過後、水洗し、水0.24リットルと $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  17.4gからなる溶液を加えた。耐圧容器中、250℃にて3時間加熱した後、冷却して反応物を取り出し、乾燥し、合成スメクタイトを得た。得られた合成スメクタイトのX線回折測定の結果、底面間隔は約13Åであった。該合成スメクタイト12gを、水0.6リットルに分散し、これに、メチルジエチルポリプロピレングリコール（分子量1450）・アンモニウムクロライド22gを水0.4リットルに溶解したものを添加し、室温で2時間攪拌させた。固液分離後、洗浄し、更に乾燥して有機オニウムイオン複合合成スメクタイトを得た。X線回折測定の結果、底面間隔は約45Åであった。

#### 【0045】製造例3：層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂(a)の製造

溜出管および攪拌器を備えた耐圧容器（容量7リットル：日本耐圧ガラス製）にジメチルテレフタレート2000g、エチレングリコール1280gに予め製造例1



11

で得たナトリウムフッ素マイカ 115 g、ヒンダードフェノール系安定剤 7.5 g をホモジナイザーを用い分散させ、24 時間放置したものを添加し、窒素気流下で攪拌しながら 200℃ まで昇温した。メタノールを溜去した後、285℃ まで昇温し、133 Pa 以下まで減圧し 2 時間攪拌して反応を終了して、層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (a) を得た。得られた樹脂 (a) におけるポリエチレンテレフタレートのための固有粘度は 0.65 であった。

【0046】製造例 4：層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (b) の製造

溜出管および攪拌器を備えた耐圧容器 (容量 7 リットル：日本耐圧ガラス製) にポリエチレンテレフタレート (固有粘度 0.6) 2000 g、エチレングリコール 1000 g に予め製造例 1 で得たナトリウムフッ素マイカ 600 g、ヒンダードフェノール系安定剤 (アデカスタブ AO-60：旭電化商品名) をホモジナイザーを用い分散させ、24 時間放置したものを添加し、窒素気流下で攪拌しながら 285℃ まで昇温し、溶融混合した。285℃ に達した後、133 Pa 以下まで減圧し 2 時間攪拌して反応を終了し、層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (b) を得た。

【0047】製造例 5：層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (c) の製造

ポリエチレンテレフタレートを 3000 g に、エチレングリコールを 600 g に、ナトリウムフッ素マイカ 600 g をリチウムフッ素マイカ 90 g にそれぞれ変更した以外は製造例 4 と同様にして層状珪酸塩化合物含有ポリ

12

エステル系樹脂 (c) を得た。

【0048】製造例 6：層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (d) の製造

ポリエチレンテレフタレート (固有粘度 0.8) 3000 g に製造例 2 で製造した有機オニウムイオン複合合成ス멕タイト 300 g、ヒンダードフェノール系安定剤 9 g をドライブレンドし、2 軸押出機のホッパーに供給してシリンドラ温度 200℃ にて溶融混合し、層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 (d) を得た。

10 【0049】実施例 1

ポリカーボネート (PC) 樹脂 (タフロン A-2200：出光石油化学製) 70%、製造例 2 で得られた層状珪酸塩化合物含有ポリエステル系樹脂 30% からなる混合物 100 部に対して、燐系安定剤 (アデカスタブ PEP-36：旭電化) 0.3 部をドライブレンドし、2 軸押出機のホッパーに供給してシリンドラ温度 260℃ にて溶融混練し、樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の X 線回折測定の結果、 $2\theta = 6.7^\circ$  および  $0.5^\circ$  に回折ピークが見られ、それぞれ 13 Å および 177 Å の底面間隔に相当し、その強度比は 0.63 であった。評価結果を表 1 に示す。

20 【0050】実施例 2～5

表 1 に示した組成、比率に変更した以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。但し、ポリエチレンテレフタレート (PET) は固有粘度 0.6 のものを用いた。評価結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
(重量%)					
(A) P C	70	60	70	60	70
(B) 層状珪酸塩化合物含有 ポリエステル系樹脂 (a)	30				
(b)		40		20	
(c)			25		
(d)					30
(C) P E T			5	20	
(重量部)					
燐系安定剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
X線回折強度比	0.63	0.77	0.60	0.75	0.98
荷重たわみ温度 (℃)	126	130	124	128	128
耐薬品性 (mm)	0	0	0	0	0
バリ発生	無	無	無	無	無
溶融粘度 (poise)	3900	2400	3700	2600	3600

【0052】比較例1～5

\*す。

表2に示した組成、比率にて、2軸押出機を用いて溶融  
混練を行い、樹脂組成物を得た。評価結果を表2に示

【0053】

\* 【表2】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
(重量%)					
(A) P C	100	70	20	70	70
(B) 層状珪酸塩化合物含有 ポリエステル系樹脂 (a)			80		
(C) P E T		30		30	30
(重量部)					
ナトリウムフッ素マイカ *2				1.5	
タルク *2					9.0
燐系安定剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
X線回折強度比	—	—	0.63	0	—
荷重たわみ温度 (℃)	131	116	85	118	121
耐薬品性 (mm)	12	10	0	10	10
バリ発生	*1	有	有	有	有
溶融粘度 (poise)	7000	4600	1500	4400	4200

\*1：成形体良品得られず。 \*2：押出混練により添加。

【0054】表1と表2の結果から明らかなように、本 50 発明の樹脂組成物はいずれも、耐熱性、耐薬品性、流動

15

性に優れ、バリ発生のないことがわかる。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】 叙上のとおり、本発明のポリカーボネー

16

ト系樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性、流動性をバランス良く備えるとともに、バリの発生が無いので、生産性が大巾に高められる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/00	K K F		C 0 8 K 7/00	K K F
	K K N			K K N
C 0 8 L 67/02	L P E		C 0 8 L 67/02	L P E